

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/090066 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09K 5/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003106

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. März 2004 (24.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 16 418.9 10. April 2003 (10.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft (DE/DE);  
„ 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLBERT, Gerhard  
[DE/DE]; Frankenweg 11, 69221 Dossenheim (DE).  
MATTHE, Torsten [DE/DE]; Talwege 12, 67251 Frein-  
sheim (DE). FIENE, Martin [DE/DE]; Ahornweg 10,  
67150 Niederkirchen (DE). HUTTENLOCH, Oliver  
[DE/DE]; Ahornweg 14, 68809 Neulussheim (DE). HAM-  
MON, Ulrich [DE/DE]; Kalmistr. 8, 68163 Mannheim  
(DE).

(74) Anwalt: ISENBRÜCK, Günter; Isenbruck Bösl  
Härschler Wichmann Huhn, Patentanwälte, Theodor-  
Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TI, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF AN IONIC LIQUID

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINER IONISCHEN FLÜSSIGKEIT

(57) Abstract: Disclosed is the use of an ionic liquid as a heat transfer medium for indirectly delivering heat into or discharging  
heat from a reactor.

(57) Zusammenfassung: Es wird die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder Abführung  
von Wärme aus einem Reaktor beschrieben.



WO 2004/090066 A1

---

## Verwendung einer ionischen Flüssigkeit

---

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger.

Chemische Reaktionen verlaufen häufig unter Freisetzung oder unter Zuführung von Wärme. Die Zu- oder Abführung von Wärme erfolgt dabei oft indirekt über einen Wärmeträger, der vom Reaktionsgemisch getrennt ist. Wärmeträger werden aus handelsüblichen Produkten, insbesondere anhand der folgenden notwendigen und erwünschten Eigenschaften ausgewählt:

- chemische Beständigkeit im gewünschten Druck- und Temperaturbereich,
- günstige Stoffwerte, insbesondere niedrige Viskosität, hohe Dichte, hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe spezifische Wärme,
- niedrige Stock- oder Erstarrungstemperatur,
- nicht brennbar,
- nicht korrodierend,
- bei Anwendung ohne Aggregatzustandsänderung: niedriger Dampfdruck,
- nicht giftig oder ätzend, keine Geruchsbelästigung,
- niedrige Gesamtkosten, insbesondere in Anschaffung, Nachfüllung, Pflege und Wechsel. (Nach Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 446 bis 449.

Bekannte, häufig benutzte Wärmeträger sind Wasser, Alkalimetall- (Natrium- oder Kalium)-Schmelzen, das Gemisch aus 53 % Kaliumnitrat, 40 % Natriumnitrit und 7 % Natriumnitrat, das unter dem Namen Hochtemperatur-Salzschnelze (HTS) bekannt ist, organische Wärmeträger, insbesondere die als Diphyl bekannte Mischung aus Diphenyl und Diphenyloxid, Diphyl O(ortho-Dichlorbenzol) sowie Monochlorbenzol oder Mineralöle.

Bei einer Vielzahl von Reaktionen müssen große Wärmemengen abgeführt werden, wofür häufig Wärmeträger eingesetzt werden, beispielsweise Wasser oder andere Wärmeträger, die hierbei verdampfen, das heißt die Wärme über Siedekühlung abführen. Dabei steigt mit zunehmendem Temperaturniveau der Dampfdruck an. So hat beispielsweise Wasserdampf

bei 280°C einen Druck von 70 bis 80 bar. Druckapparate sind jedoch teuer. Daher setzt man für höhere Temperaturen, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis 400°C, in der Regel flüssige Salzschnmelzen als Wärmeträger ein.

- 5 Die vorstehend beschriebene Hochtemperatur-Salzschnmelze eingesetzt, die bis zu einer Temperatur von etwa 480°C temperaturbeständig, erstarrt jedoch bei Temperaturen unterhalb von 142°C. Der Schnmelzpunkt erhöht sich mit der Zeit durch Carbonatbildung im Salz. Für das Handling ist daher ein großer Aufwand erforderlich: das Aufschmelzen wird in der Regel in einem Salzschnmelzebehälter, chargenweise, durchgeführt, und die
- 10 Schnmelze wird mittels einer Pumpe oder durch Stickstoff in den Reaktor gefördert. Häufig wird nur ein Teilstrom der Hochtemperatur-Salzschnmelze zum Reaktor geleitet und die Hochtemperatur-Salzschnmelze im übrigen über einen Bypass geleitet, der ebenfalls beheizt werden muss. Darüber hinaus ist auch der Katalysatorwechsel aufwändig: hierfür muss man die Hochtemperatur-Salzschnmelze vollständig aus dem Reaktor entleeren oder, falls
- 15 man die Hochtemperatur-Salzschnmelze im Reaktor erkalten lässt, diese bei erneuter Inbetriebnahme wieder aufwändig aufschmelzen. Somit ist der Einsatz der Hochtemperatur-Salzschnmelze mit einem apparativen und operativen Aufwand zur Inbetriebnahme des Reaktors verbunden.
- 20 Darüber hinaus ist die Verwendung der Hochtemperatur-Salzschnmelze im Wärmeverbund einer Gesamtanlage nur unter Verwendung von vollständiger Beheizung der Rohrleitungen möglich, da die Salzmischung ansonsten in den Rohrleitungen erstarren würde.

- Die Hochtemperatur-Salzschnmelze ist ein Sauerstoffträger und kann somit bei Leckagen
- 25 der organischen Substanzen oder Substanzgemische aus dem Reaktor zu Partialoxidationen, bis zum Brand, führen und die Reaktionsrohre abschmelzen. In der Regel wird die Salzschnmelzeseite der Reaktoren drucklos betrieben und die das organische Reaktionsgemisch führenden Reaktionsrohre bei leichtem bis stärkerem Überdruck, um eine Verunreinigung des Reaktionsgemisches durch die Salzschnmelze zu vermeiden. Bei
- 30 Leckagen in den Rohrwänden drückt sich das organische Reaktionsgemisch automatisch durch die Undichtigkeitsstelle und reagiert auf der Salzschnmelzeseite mit der Salzschnmelze.

- Für einen sicheren Betrieb mit der Hochtemperatur-Salzschnmelze werden die Pumpen von
- 35 oben eingebaut, das heißt sie fördern in der Regel von oben nach unten. Dadurch wird der direkte Kontakt der Wellenlager und Abdichtungen mit der Hochtemperatur-Salzschnmelze

vermieden, da es anderenfalls zur Reaktion der Salzschmelze mit dem Lagerfett kommen kann.

Es war demgegenüber Aufgabe der Erfindung, einen Wärmeträger für Reaktoren zur Verfügung zu stellen, der die oben dargestellten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere sollte ein für Rohrbündel-Reaktoren oder Reaktoren mit Wärmetauscherplatten geeigneter Wärmeträger zur Verfügung gestellt werden, der in einem weiten Temperaturbereich im flüssigen Aggregatzustand vorliegt und der auch die übrigen, eingangs dargelegten erforderlichen oder günstigen Eigenschaften für Wärmeträger aufweist, insbesondere günstige Stoffwerte, vor allem hohe Dichte und hohe spezifische Wärme.

Demgemäß wurde überraschend gefunden, dass sich sogenannte ionische Flüssigkeiten für diesen Verwendungszweck besonders gut eignen.

Ionische Flüssigkeiten sind nach der Definition von Wasserscheid und Keim in: Angewandte Chemie 2000, 112, 3926 – 3945 bei relativ niedrigen Temperaturen schmelzende Salze mit nicht molekularem, ionischem Charakter. Sie sind bereits bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig und dabei relativ niedrig viskos. Sie besitzen sehr gute Löslichkeiten für eine große Anzahl organischer, anorganischer und polymerer Substanzen. Darüber hinaus sind sie in der Regel nicht brennbar, nicht korrosiv und haben keinen messbaren Dampfdruck.

In der Regel sind ionische Flüssigkeiten Substanzen, bei denen wenigstens eines der beiden Ionen (Kation und/oder Anion) organischer Natur ist, d.h. wenigstens ein Kohlenstoffatom enthält.

Ionische Flüssigkeiten sind Verbindungen, die aus positiven und negativen Ionen gebildet, jedoch insgesamt ladungsneutral sind. Die positiven wie auch die negativen Ionen sind überwiegend einwertig, möglich sind jedoch auch multivalente Anionen und/oder Kationen, beispielsweise mit einer bis fünf, bevorzugt mit einer bis vier, weiter bevorzugt mit einer bis drei und ganz besonders bevorzugt mit einer bis zwei elektrischen Ladungen pro Ion. Die Ladungen können sich an verschiedenen lokalisierten oder delokalisierten Bereichen innerhalb eines Moleküls befinden, also betainartig, oder auch wie ein getrenntes Anion und Kation verteilt sein. Bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten, die aus mindestens einem Kation und mindestens einem Anion aufgebaut sind.

Bekannte Einsatzgebiete für ionische Flüssigkeiten sind insbesondere als Lösungsmittel für chemische Reaktionen, als Hilfsmittel zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen, entsprechend der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10202838.9, als Hilfsstoffe für die Extraktiv-  
 5 rektifikation zur Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische, wie in WO 02/074718 beschrieben oder als Wärmeträger in solarthermischen Anlagen, entsprechend der Beschreibung in Proceedings of Solar Forum, 2001, April 21 bis 25, Washington, D.C.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf spezielle ionische Flüssigkeiten; es können alle  
 10 geeigneten ionischen Flüssigkeiten verwendet werden, worunter auch Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten verstanden werden.

Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt, insbesondere unterhalb von 150°C, oder unterhalb von 140°C, oder unterhalb von 130°C,  
 15 weiter bevorzugt unterhalb von 80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 25°C.

Vorteilhaft werden ionische Flüssigkeiten als Wärmeträger mit einer Betriebstemperatur, das heißt einem Temperaturbereich, in dem die ionischen Flüssigkeiten im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, zwischen +60°C und 360°C, insbesondere zwischen 260 und  
 20 360°C, eingesetzt.

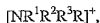
Bevorzugt werden ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



25 wobei n = 1,2, 3 oder 4 ist und

das Kation [A] ausgewählt ist aus

- quart. Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel

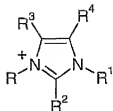


- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel



- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel

- 5 -

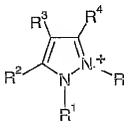


5

sowie alle, der obigen Formel analogen isomeren Imidazoliniumkationen und Imidazolidiniumkationen,

- H-Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel

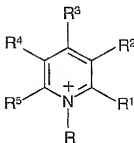
10



sowie 3H-Pyrazolium-Kationen, 4H-Pyrazolium-Kationen, 1-Pyrazolinium-Kationen, 2-Pyrazolinium-Kationen und 3-Pyrazolinium-Kationen,

15

- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel

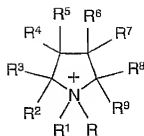


sowie Pyridazinium-, Pyrimidinium- und Pyraziniumionen,

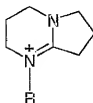
20

- Pyrrolidinium-Kationen der allgemeinen Formel

- 6 -



- fünf- bis mindestens sechsgliedrige heterocyclische Kationen, die mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweisen, wie beispielsweise Thiazolium-, Oxazolium, 1,2,4-Triazolium- oder 1,2,3-Triazolium, besonders bevorzugt solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit ein oder zwei Stickstoffatomen,
- und dem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Kation sowie dem 1,8-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium-Kation:



sowie Oligo- und Polymere, die diese Kationen enthalten, wobei die Reste R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C1 – C18-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C2 – C18-Alkyl, C6 – C12-Aryl, C5 – C12-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatom aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclus substituiert sein können.

Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkylloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.



Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

5

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

10 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, *iso*-Propylimino, *n*-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

15

Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy,

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

25

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub>-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

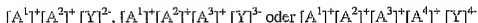
35

- ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxy-pyridyl, Difluorpyridyl, 5 Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und

C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

- 10 Bevorzugt sind R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Benzyl, Acetyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

- 15 Zusätzlich Verwendung finden können gemischte Spezies



- wobei A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> unabhängig voneinander aus den für [A] genannten Gruppen  
20 ausgewählt sind.

Daneben können Verwendung finden gemischte Spezies mit Metallkationen

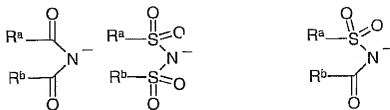
- 25  $[A^1]^+[A^2]^+[A^3]^+[M^1]^+[Y]^{4-}$ ,  $[A^1]^+[A^2]^+[M^1]^+[M^2]^+[Y]^{4-}$ ,  
 $[A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+[M^3]^+[Y]^{4-}$ ,  $[A^1]^+[A^2]^+[M^1]^+[Y]^{3-}$ ,  $[A^1]^+[M^1]^+[M^2]^+[Y]^{3-}$ ,  
 $[A^1]^+[M^1]^+[Y]^{2-}$ ,  $[A^1]^+[A^2]^+[M^4]^{2+}[Y]^{4-}$ ,  $[A^1]^+[M^1]^+[M^4]^{2+}[Y]^{4-}$ ,  
 $[A^1]^+[M^3]^{3+}[Y]^{4-}$ ,  $[A^1]^+[M^4]^{2+}[Y]^{3-}$

- wobei M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup> einwertige Metallkationen, M<sup>4</sup> zweiwertige Metallkationen und M<sup>5</sup>  
30 dreiwertige Metallkationen darstellen.

Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar:

Das Anion [Y] ist bevorzugt ausgewählt aus

- der Gruppe der Halogenide bzw. halogenhaltigen Verbindungen der Formel:  
 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  
 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$
- 5 • der Gruppe der Sulfate, Sulfite oder der Sulfonate der allgemeinen Formel:  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{SO}_3^-$
- der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel  
 $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{R}^a\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{HR}^b\text{PO}_4^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_4^-$
- der Gruppe der Phosphonate oder der Phosphinate der allgemeinen Formel:  
 $\text{R}^a\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$
- 10 • der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:  
 $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{HPO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_3^-$
- der Gruppe der Phosphonite oder der Phosphinite der allgemeinen Formel:  
 $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{HPO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{PO}^-$ ,  $\text{R}^a\text{HPO}^-$
- 15 • der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:  
 $\text{R}^a\text{COO}^-$
- der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:  
 $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{HBO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{HBO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{BO}_3^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{R}^d\text{B}^-$ ,
- der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:  
 $\text{R}^a\text{BO}_2^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{BO}^-$
- 20 • der Gruppe der Carbonate oder der Kohlensäureester der allgemeinen Formel:  
 $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{CO}_3^-$
- der Gruppe der Silikate oder der Kieselsäureester der allgemeinen Formel:  
 $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{HSiO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{R}^a\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{HR}^a\text{SiO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{H}_2\text{R}^a\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{HR}^a\text{R}^b\text{SiO}_4^-$
- 25 • der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:  
 $\text{R}^a\text{SiO}_3^{3-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_3^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{R}^a\text{R}^b\text{SiO}_3^{2-}$
- der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide oder der Sulfonylimide der  
allgemeinen Formel:



- der Gruppe der Alkoxide oder der Aryloxide der allgemeinen Formel:  
 $R^aO^-$
- der Gruppe der komplexen Metallionen wie  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Fe(CO)_4^-$

5

und die Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  unabhängig voneinander jeweils C1 – C18-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C2 – C18-Alkyl, C6 – C12-Aryl, C5 – C12-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

15

Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-

35

Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

- 5 gegebenenefalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> – C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.
- 10  
15

- Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.
- 20

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

- 25 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

- Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, 30 Methylimino-, *iso*-Propylimino, n-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy-carbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy,

- 35 gegebenenefalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub> – C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl,

Tolyl, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl, *tert*-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, 5 Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

10 gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclus substituiertes  $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, 15 Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl, ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocycclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, 20 Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder *tert*-Butylthiophenyl und

$C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, *n*-Butyl, *sec*-Butyl oder *tert*-Butyl.

25 Bevorzugt sind  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, *n*-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(*n*-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

30 Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die nicht korrosiv oder sogar passivierend wirken. Hierzu zählen insbesondere ionische Flüssigkeiten mit Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanionen. Besonders bevorzugt sind Lösungen von anorganischen Salzen in ionischen Flüssigkeiten sowie metallkationenhaltige ionische Flüssigkeiten des Typs  $[A]^+ [M]^+ [X]^{2-}$ , die eine verbesserte Temperaturstabilität der ionischen Flüssigkeit bewirken. Insbesondere bevorzugt hierfür sind Alkali- 35 Erdalkalimetalle bzw. deren Salze.

Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, ein Pyridinium- oder ein Phosphonium-Kation aufweisen.

- 5 Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium- oder substituiertes Imidazolium-Kation und als Anion Hydrogensulfat enthalten, ganz besonders bevorzugt das 1-Butyl-3-Ethyl-Imidazolium-Hydrogensulfat, das sich durch eine hohe Dichte (etwa  $1,25 \text{ kg/dm}^3$  bei  $100^\circ\text{C}$ ) und eine hohe spezifische Wärmekapazität ( $c_p$  bei  $100^\circ\text{C}$  von etwa  $2,1 \text{ J/g.K}$ ) auszeichnet.

10

Besonders geeignet sind auch ionische Flüssigkeiten, die als Anionen Tetraalkyl-, Tetraaryl- oder Tetraalkyl-aryl-borate enthalten, ganz besonders 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Tetraphenylborat, mit einer besonders hohen spezifischen Wärmekapazität von bis zu  $4 \text{ J/g.K}$  bei  $100^\circ\text{C}$ .

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die ionische Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder Abführung von Wärme aus einem Rohrbündelreaktor verwendet.

- 20 Die übliche Bauart von Rohrbündelreaktoren besteht aus einem, in der Regel zylinderförmigen Behälter, in dem ein Bündel, d.h. eine Vielzahl von Kontaktrohren in üblicherweise vertikaler Anordnung untergebracht ist. Diese Kontaktrohre, die gegebenenfalls geträgerte Katalysatoren enthalten können, sind mit ihren Enden in Rohrböden abdichtend befestigt und münden in jeweils eine am oberen beziehungsweise  
25 am unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube. Über die Hauben wird das die Kontaktrohre durchströmende Reaktionsgemisch zu- beziehungsweise abgeführt. Durch den die Kontaktrohre umgebenden Raum wird ein Wärmeträger-Kreislauf geleitet, um die Wärmebilanz, insbesondere bei Reaktionen mit starker Wärmetönung, auszugleichen.  
Aus wirtschaftlichen Gründen werden Reaktoren mit einer möglichst großen Zahl von  
30 Kontaktrohren eingesetzt, wobei die Zahl der untergebrachten Kontaktrohre bevorzugt im Bereich von 10000 bis 30000 liegt (vgl. DE-A 44 31 949).

- Bezüglich des Wärmeträger-Kreislaufs ist es bekannt, in jedem waagerechten Schnitt des Reaktors eine weitgehend homogene Temperaturverteilung des Wärmeträgers zu  
35 realisieren, um möglichst alle Kontaktrohre gleichmäßig am Reaktionsgeschehen zu beteiligen (z.B. DE-B 16 01 162). Der Glättung der Temperaturverteilung dient die

Wärmezuführung beziehungsweise Wärmeabführung über jeweils an den Reaktorenden angebrachten äußeren Ringleitungen mit einer Vielzahl von Mantelöffnungen, wie sie beispielsweise in DE-B 34 09 159 beschrieben sind.

- 5 Eine weitere Verbesserung des Wärmeüberganges wird durch den Einbau von Umlenkscheiben erreicht, die abwechselnd in der Reaktormitte und am Reaktorrand einen Durchtrittsquerschnitt freilassen. Eine derartige Anordnung ist insbesondere für ringförmig angeordnete Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum geeignet und beispielsweise aus GB-B 31 01 75 bekannt.

10

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf die oben erwähnten Ausführungsformen von Rohrbündelreaktoren, insbesondere nicht auf die zylindrische Reaktorgeometrie, sondern allgemein für Rohrbündelreaktoren anwendbar.

- 15 Vorteilhaft ist hierbei, dass ionische Flüssigkeiten besonders günstige Stoffwerte aufweisen, insbesondere bezüglich des Produkts aus Dichte und spezifischer Wärmekapazität: Die Gegenüberstellung der maßgeblichen Stoffwerte für die klassische Salzschnmelze aus Kaliumnitrat und Natriumnitrit und für die ionische Flüssigkeit 1-Methyl-3-Octyl-Imidazolium-Hexafluorophosphat ( $C_8\text{mim}$ )( $PF_6$ )

20

	Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	$c_p$ [ $\text{J/kg/K}$ ]	Dichte x $c_p$ [ $\text{J/m}^3/\text{K}$ ]
Klassische Salzschnmelze ( $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_2$ )	1820	1560	2 839 200
ionische Flüssigkeit ( $C_8\text{mim}$ )( $PF_6$ )	1400	2500	3 500 000

zeigt, dass bei gleicher Umlaufmenge die ionische Flüssigkeit ca. 23,3% mehr Wärme aufnehmen kann als die klassische Salzschnmelze. Dies hat eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen. Zum einen wird die Temperaturdifferenz des

25 Wärmeträgers zwischen Reaktoreintritt und -austritt um ca. 1/5 geringer mit der Folge, dass die radiale Temperaturdifferenz in den Kontaktröhren über den Querschnitt des Kontaktröhrebündels geringer wird und somit die angestrebte weitestgehend homogene Temperaturverteilung, also Isothermie über den Reaktorquerschnitt verbessert wird. In der Folge ist es möglich, die maximale Hot-Spot-Temperatur-Differenz zwischen den

30 einzelnen Kontaktröhren, beispielsweise in der Oxidationsreaktion zur Herstellung von



Phthalsäureanhydrid, von ca. 15°C in bekannten Rohrbündelreaktoren auf ca. 10°C abzusenken. Dies führt zu einer verbesserten Selektivität der Reaktion und in der Folge zu einer Erhöhung der Ausbeute. Darüber hinaus kann die Kapazität des Reaktors um bis zu 2 % gesteigert werden, ohne die Betriebssicherheit zu gefährden.

5

Darüber hinaus wird durch die verbesserte Wärmeaufnahme durch den erfindungsgemäß einzusetzenden Wärmeträger, um beispielhaft 23,3%, die für die Abführung derselben Wärmemenge erforderliche Wärmeträgermenge entsprechend, d.h. um beispielhaft 23,3% geringer. Dies ergibt enorme wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine Ersparnis in der

10

Ionische Flüssigkeiten sind darüber hinaus in der Regel ungiftig und nicht brennbar. Ihr Einsatz ist nicht eingeschränkt auf eine spezielle Pumpenanordnung, da der Kontakt mit dem Lagerfett der Pumpen in der Regel unkritisch ist. Für ionische Flüssigkeiten, können

15

Standardpumpen mit größeren Förderhöhen eingesetzt werden, wobei eine zusätzliche Pumpenabdichtung mit einer Sperrflüssigkeit möglich ist, die ebenfalls aus einer ionischen Flüssigkeit gebildet sein kann.

20

Die ionischen Flüssigkeiten können vorteilhaft auch als Wärmeträger in Reaktoren eingesetzt werden, die mit Wärmetauscherplatten ausgestattet sind, durch die der Wärmeträger strömt. Derartige Reaktoren sind beispielsweise in DE-A 199 52 964 beschrieben.

25

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Wärmeträger in Reaktoren zur Durchführung von exothermen Reaktionen, insbesondere von partiellen Oxidationen, besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrolein, Acrylsäure, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff.

30

Insbesondere können ionische Flüssigkeiten zum Ersatz der Eingangs definierten klassischen Hochtemperatur-Salzschnmelze, zum Ersatz von Wärmeträgerölen, Monochlorbenzol sowie von Wärmeträgern, die zur Siedekühlung oder zur Kondensation von Dampf verwendet werden, in allen bekannten Einsatzbereichen der genannten Wärmeträger in Reaktoren eingesetzt werden. Beispielsweise ist es möglich, die bislang zur Herstellung

35

von Acrylnitril-Benzol-Styrol (ABS) oder Polyamid 6.6 verwendeten Marlotherm-

Wärmeträgeröle oder das zur Herstellung von Phosgen eingesetzte Monochlorbenzol durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen.

### Patentansprüche

1. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Wärmeträger für die indirekte Zu- oder  
5 Abführung von Wärme aus einem Reaktor.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische  
Flüssigkeit eine Schmelztemperatur unterhalb von 150°C, bevorzugt unterhalb von  
80°C, besonders bevorzugt unterhalb von 25°C, aufweist.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische  
Flüssigkeit als Wärmeträger eine Betriebstemperatur zwischen +60°C und 360°C,  
bevorzugt zwischen 260 und 360°C hat.
- 15 4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor ein  
Rohrbündelreaktor ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der  
20 Reaktor mit Wärmetauscherplatten ausgestattet ist, die von der ionischen Flüssigkeit  
als Wärmeträger durchströmt sind.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man  
eine ionische Flüssigkeit einsetzt, die ein Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanion  
enthält.
- 25 7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische  
Flüssigkeit ein einwertiges Metall-Kation, insbesondere ein Alkalimetall-Kation  
sowie ein weiteres Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, enthält.
- 30 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man  
eine ionische Flüssigkeit einsetzt, die als Kation ein Imidazolium-, Pyridinium- oder  
Phosphonium-Kation enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für die Abführung der  
35 Reaktionswärme einer exothermen Reaktion, insbesondere einer partiellen  
Oxidation, besonders bevorzugt zur Herstellung von Acrolein, Acrylsäure,

Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff.

- 5 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die ionische Flüssigkeit als Ersatz für die Hochtemperatur-Salzschnmelze, für ein Wärmeträgeröl, für Monochlorbenzol oder für einen Wärmeträger, der zur Siedekühlung oder zur Kondensation von Dampf verwendet wird, einsetzt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP2004/003106

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C09K5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PROCEEDINGS OF SOLAR FORUM 2001, APRIL 21-25, WASHINGTON DC, 2001, XP002288360 cited in the application the whole document	1-10
Y	DE 101 45 747 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 3 April 2003 (2003-04-03) claims 1-5, 12, 17	1-10
Y	DE 44 31 949 A (BASF AG) 16 March 1995 (1995-03-16) cited in the application claims	1-10
Y	DE 199 52 964 A (BASF AG) 10 May 2001 (2001-05-10) cited in the application column 4, line 58 - line 64; claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*I\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 July 2004

23/07/2004

 Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.O. 5018 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

 Authorized officer  
 Puetz, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/003106

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10145747	A	03-04-2003	DE 10145747 A1	03-04-2003
			WO 03022812 A1	20-03-2003
			EP 1425268 A1	09-06-2004
DE 4431949	A	16-03-1995	DE 4431949 A1	16-03-1995
			CA 2157632 A1	09-03-1996
			CN 1138570 A, B	25-12-1996
			CZ 9502294 A3	13-03-1996
			DE 59501356 D1	05-03-1998
			EP 0700893 A1	13-03-1996
			ES 2112591 T3	01-04-1998
			JP 8092154 A	09-04-1996
			US 5739391 A	14-04-1998
DE 19952964	A	10-05-2001	DE 19952964 A1	10-05-2001
			WO 0132301 A1	10-05-2001
			EP 1232004 A1	21-08-2002
			JP 2003513056 T	08-04-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PC17/EP2004/003106

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Flächenhafter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank, und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PROCEEDINGS OF SOLAR FORUM 2001, APRIL 21-25, WASHINGTON DC, 2001, XP002288360 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	DE 101 45 747 A (SOLVENT INNOVATION GMBH) 3. April 2003 (2003-04-03) Ansprüche 1-5, 12, 17	1-10
Y	DE 44 31 949 A (BASF AG) 16. März 1995 (1995-03-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-10
Y	DE 199 52 964 A (BASF AG) 10. Mai 2001 (2001-05-10) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 58 - Zeile 64; Ansprüche	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zuvorteilhaft zu erläutern, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nicht dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

14. Juli 2004

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2200 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31-651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3010

Bevollmächtigter Beauftragter

Puetz, C

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP2004/003106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10145747 A	03-04-2003	DE 10145747 A1	03-04-2003
		WO 03022812 A1	20-03-2003
		EP 1425268 A1	09-06-2004
DE 4431949 A	16-03-1995	DE 4431949 A1	16-03-1995
		CA 2157632 A1	09-03-1996
		CN 1138570 A ,B	25-12-1996
		CZ 9502294 A3	13-03-1996
		DE 59501356 D1	05-03-1998
		EP 0700893 A1	13-03-1996
		ES 2112591 T3	01-04-1998
		JP 8092154 A	09-04-1996
		US 5739391 A	14-04-1998
DE 19952964 A	10-05-2001	DE 19952964 A1	10-05-2001
		WO 0132301 A1	10-05-2001
		EP 1232004 A1	21-08-2002
		JP 2003513056 T	08-04-2003